

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123868
 (43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40
 H01M 4/02

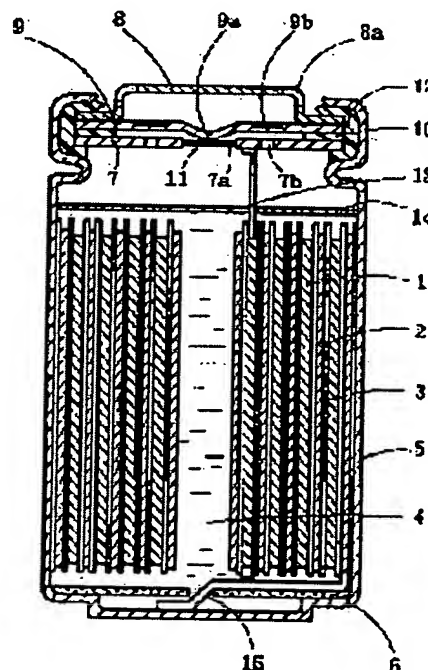
(21)Application number : 10-297477 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
 UBE IND LTD
 (22)Date of filing : 20.10.1998 (72)Inventor : KITA FUSAJI
 IWASAKI MINAKO
 ISHIKAWA YUKI
 MATSUMOTO KAZUNOBU
 ABE KOJI
 TAKAI TSUTOMU
 HAMAMOTO SHUNICHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery with high capacity and high cycle characteristics.

SOLUTION: A nonaqueous secondary battery has a positive electrode 1, a negative electrode 2, and an electrolyte 4, a 4-V class active material is used in the positive electrode 1; discharge capacity per unit volume of an electrode stack is 130 mAh/cm³ or more, and a sultone compound having -OS(=O)₂ bond or its derivative is contained in the electrolyte 4. As the sultone compound having -OS(=O)₂ bond or its derivative, 1,3-propane sultone, 1,4-butane sultone, ethyl methane sulphonate, dimethyl sulfonate, diethyl sulfonate, or 2-ethoxy pentafluoropropane-1,2-sultone is preferable, and its content is preferable to be 0.05-8 wt.% based on the weight of the solvent component in the electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-123868
(P2000-123868A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40
4/02

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/02

テマコード (参考)

A 5 H 0 2 9
D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-297477

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

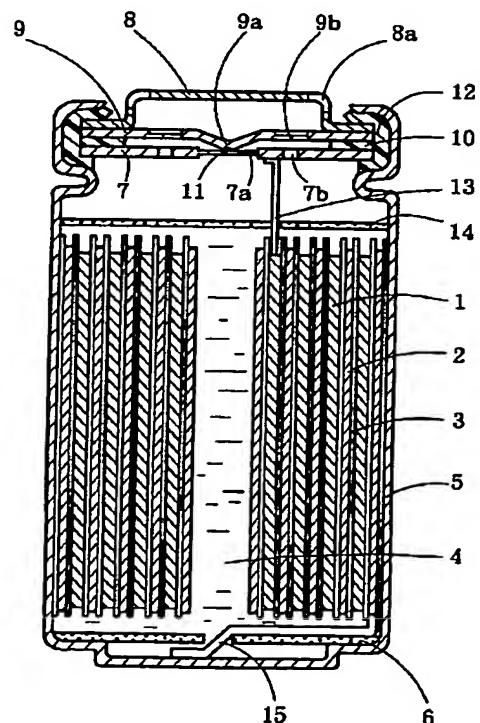
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、かつサイクル特性が優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および電解質を有し、正極に4 V級の活物質を用い、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が $130\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上の非水二次電池において、上記電解質中に $-\text{OS}(=\text{O})_2$ -結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有させる。上記 $-\text{OS}(=\text{O})_2$ -結合を有するスルトン化合物またはその誘導体としては、例えば、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、エチルメタンスルフォネート、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、2-エトキシペンタフルオロプロパン-1, 2-スルトンなどが好ましく、その含有量としては電解質の溶媒成分中0. 05~8重量%であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極および電解質を有し、正極に 4 V 級の活物質を用い、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が 130 mAh/cm^3 以上の非水二次電池であって、上記電解質中に $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】 負極に炭素材料を用い、その負極の負極合剤層の密度が 1.45 g/cm^3 以上であり、かつ上記炭素材料の (002) 面の面間距離 d_{002} が 3.5 \AA 以下で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 30 \AA 以上である請求項 1 記載の非水二次電池。

【請求項 3】 $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の含有量が電解質の溶媒成分中 $0.05 \sim 8$ 重量%である請求項 1 記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつサイクル特性が優れた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池に代表される非水二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】 しかしながら、この非水二次電池について、本発明者らは、さらなる高性能化を目指して検討を進めていくうちに、電池の容量が増加するのに伴い、特に電極積層体の単位体積当たりの放電容量が 130 mAh/cm^3 以上の高容量になると、所望のサイクル特性が得られにくくなることが判明した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来の非水二次電池の問題点を解決し、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が 130 mAh/cm^3 以上の高容量の非水二次電池において、サイクル特性が優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極、負極および電解質を有し、正極に 4 V 級の活物質を用い、電極積層体単位体積当たりの放電容量が 130 mAh/cm^3 以上の非水二次電池において、電解質中に $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有させることによって、上記課題を解決したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 また、本発明においては、負極に炭素材料を用い、その負極の負極合剤層の密度が 1.45 g/cm^3 以上で、かつ上記炭素材料の (002) 面

の面間距離 d_{002} が、 3.5 \AA 以下で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 30 \AA 以上である場合や、 $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の含有量が電解質の溶媒成分中 $0.05 \sim 8$ 重量%であることを好ましい形態とする。

【0007】 本発明において用いる $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体としては、例えば、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、エチルメタンスルフォネート、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、2, 3-ジメチルブテンスルトン、2-エトキシペンタフルオロプロパン-1, 2-スルトンなどが挙げられる。

【0008】 上記 $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の電解質中の含有量は、電解質の溶媒成分中 0.05 重量%以上であることが好ましく、それによって、電池のサイクル特性を顕著に向上させることができ、より好ましくは 0.1 重量%以上、さらに好ましくは 0.5 重量%以上である。また、上記 $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の電解質中の含有量は、 8 重量%以下であることが好ましく、それによって、電池の容量の低下を少なくすることができ、より好ましくは 4 重量%以下、さらに好ましくは 2 重量%以下、さらに好ましくは 1 重量%以下である。本発明において、 $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の電解質の溶媒成分中の含有量とは、電池を化成、エイジングした後、標準使用条件 [1 C (その電池を 1 時間で放電できる電流) で 25°C で 4.2 V まで充電し、 4.2 V に達した後は、定電圧充電を行い、充電を 2 時間半で終了し、 0.2 C で 2.75 V まで放電する条件] で放電した後、電池内の電解質の溶媒成分をガスクロマトグラフィーで分析することによって、測定した $-\text{OS} (= \text{O})_2$ - 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体が電解質の溶媒成分中において占める量である。

【0009】 本発明において、電解質としては、液状電解質、ゲル状電解質、固体電解質のいずれであってもよいが、本発明においては、特に液状電解質を用いることが多いことから、以下、この液状電解質を当業者間で慣用されている「電解液」という表現を用い、それを中心に詳細に説明する。

【0010】 本発明において、電解液の溶媒としてはエステルが好適に用いられる。特に鎖状エステルは、電解液の粘度を下げ、イオン伝導度を高めることから好適に用いられる。このような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状の $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機溶媒、リン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルなどが挙げられ、それらの中でも特に鎖状のカーボネート類が好ましい。

【0011】 また、上記鎖状エステルなどに下記の誘電

率が高いエステル（誘電率 30 以上）を混合して用いると負荷特性などが向上するので好ましい。このような誘電率が高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ガンマーブチロラクトン（ γ -BL）、エチレングリコールサルファイト（EGS）などが挙げられる。特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネート（EC）が最も好ましい。

【0012】上記高誘電率エステルは電解液の全溶媒中の 50 体積%未満が好ましく、より好ましくは 40 体積%以下、さらに好ましくは 35 体積%以下である。そして、これらの誘電率に高いエステルによる特性の向上は、上記エステルが電解液の全溶媒中で 10 体積%以上になると顕著になり、20 体積%に達するとより顕著になる。また、これと混合する鎖状エステルは、電解液の全溶媒中の 50 体積%以上が好ましく、より好ましくは 60 体積%以上、さらに好ましくは 65 %以上である。

【0013】上記エステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 3-ジオキソラン（DO）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチル-テトラヒドロフラン（2Me-THF）、ジエチルエーテル（DEE）などが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。また、ポリエチレンオキサイドやポリメタクリル酸メチルなどのポリマーを含んでゲル状のなっているもよい。

【0014】電解液の溶質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここで Rf はフルオロアルキル基] などが単独または 2 種以上混合して用いられるが、特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましい。電解液中における溶質の濃度は、特に限定されるものではないが、濃度を 1mol/l 以上の多めにすると安全性がよくなるので好ましい。 1.2mol/l 以上がより好ましい。また、 1.7mol/l より少ないと電気特性が良くなるので好ましく、 1.5mol/l より少ないとさらに好ましい。

【0015】本発明においては、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体の電解質中の含有量を、電解質の溶媒成分中において上記 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体が占める重量%で規定するが、上記溶媒成分はすべてが常温で液体のもので構成されていることを要しない。例えば、上記 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 結合を有するスル

トン化合物またはその誘導体中には 1, 3-プロパンスルトンなどのように常温で固体のものもあるが、それを溶媒に溶かすと溶液になるので、本発明では、それを溶媒成分ということにする。言い換えると、電解質をリチウム塩でイオン伝導に直接関与する溶質とそれ以外のものとに分けた場合に溶質以外のものを溶媒成分という。

【0016】上記 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有する電解液の調製は、例えば、溶媒と上記 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を混合し、そこに溶質を溶解させればよい。

【0017】本発明において、正極に 4V 級の活物質を用いるのは、高エネルギー密度の電池が得られやすいという理由によるものであり、このような 4V 級の活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などや、または、それらを主成分とする活物質、例えば $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ などが挙げられる。

【0018】正極は、例えば、上記正極活物質に、必要に応じて、例えば鱗片状黒鉛などの導電助剤やポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダを加え、混合して正極合剤を調製し、それを溶剤で分散させてペーストにし（バインダはあらかじめ溶剤に溶解させてから正極活物質などと混合してもよい）、その正極合剤ペーストを金属箔などからなる正極集電材に塗布し、乾燥して、正極集電材の少なくとも一部に正極合剤層を形成することによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0019】正極に用いる正極集電材は、アルミニウムを主成分とする金属箔が好ましく、その純度は 98 重量%以上 99.9 重量%未満が好ましい。通常のリチウムイオン二次電池では純度が 99.9 重量%以上のアルミニウム箔が正極集電材として用いられているが、本発明においては高容量化やサイクル特性の向上を図るため厚さが $15\mu\text{m}$ 以下の薄い金属箔を用いるのが好ましい。そのため、薄くても使用に耐え得る強度にしておくことが好ましく、そのような強度を確保するためには純度が 99.9 重量%未満であることが好ましい。アルミニウムに添加する金属として特に好ましいのは、鉄とシリコンである。鉄は 0.5 重量%以上が好ましく、さらに好ましくは 0.7 重量%以上であり、また、2 重量%以下が好ましく、より好ましくは 1.3 重量%以下である。シリコンは 0.1 重量%以上が好ましく、より好ましくは 0.2 重量%以上であり、また 1.0 重量%以下が好ましく、より好ましくは 0.3 重量%以下である。これらの鉄やシリコンはアルミニウムと合金化していることが必要であり、アルミニウム中に不純物として存在するものではない。

【0020】そして、正極集電材の引張り強度としては

150 N/mm² 以上が好ましく、より好ましくは180 N/mm² 以上である。また、本発明において用いる正極集電材は、伸びが2%以上であることが好ましく、より好ましくは3%以上である。これは電極積層体の単位体積当たりの放電容量が大きくなるにつれて電極合剤層の充電時の膨張が大きくなるため、その膨張によって正極集電材に応力が発生し、それによって、正極集電材に亀裂や切断などが発生しやすくなるが、正極集電材の伸びを大きくしておく、その伸びによって応力を緩和し、正極集電材の亀裂や切断などを防止できるようになるからである。

【0021】本発明においては、上記のように、正極集電材として厚みが15 μm以下のアルミニウムを主成分とする金属箔を用いることが好ましいとしているが、これは厚みが薄いほど電池の高容量化に好都合であるという理由によるものである。しかし、あまりにも薄くなりすぎると、製造時に正極集電材の強度不足による切断などが生じるおそれがあるため、正極集電材の厚みとしては、上記のように15 μm以下であって、5 μm以上、特に8 μm以上が実用上適している。

【0022】また、正極集電材の表面は片面が粗面化していることが好ましい。そして、その粗な面が巻回体において外周側の面にあることが好ましい。これは、巻回体の場合、外周側の面が巻回中心部に近くなるほど対向する負極が多く存在しているので正極が劣化しやすいため、外周側に粗な面を用いて接着性を高めることにより正極の劣化を低減できるからである。粗な面の好ましい平均粗度はRaで0.1~0.5 μmであり、より好ましくは0.2~0.3 μmである。そして、光沢面の好ましい平均粗度はRaで0.2 μm以下で、より好ましくは0.1 μm以下である。

【0023】また、正極集電材の濡れ性が悪い場合、電池をサイクル（充放電）させた場合にサイクル特性の低下が生じやすい傾向にある。そのような場合には正極集電材の濡れ性を37 dyne/cm以上にすることが好ましい。

【0024】負極に用いる材料は、リチウムイオンをドープ、脱ドープできるものであればよく、本発明においては、それを負極活物質と呼んでいるが、そのような負極活物質の具体例としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料が挙げられる。特に2500℃以上で焼成したメソカーボンマイクロビーズは、負極合剤層を高密度に作製してもサイクル特性が良好であることから好ましい。また、Si、Sn、Inなどの合金あるいはLiに近い低電圧で充放電できる酸化物などの化合物なども負極活物質として用いることができる。

【0025】負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料は下記の特性を持つものが好ましい。すなわ

ち、その(002)面の面間距離d₀₀₂に関しては、3.5 Å以下が好ましく、より好ましくは3.45 Å以下、さらに好ましくは3.4 Å以下である。またc軸方向の結晶子の大きさL_cは30 Å以上が好ましく、より好ましくは80 Å以上、さらに好ましくは250 Å以上である。そして、上記炭素材料の平均粒径は8~20 μm、特に10~15 μmが好ましく、純度は99.9重量%以上が好ましい。

【0026】負極は、例えば、上記負極活物質に、必要に応じて、正極の場合と同様の導電助剤やバインダなどを加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし（バインダはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、その負極合剤ペーストを銅箔などからなる負極集電材に塗布し、乾燥して、負極集電材の少なくとも一部に負極合剤層を形成することによって作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0027】上記負極集電材としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔などの金属箔や、それらの金属を網状にしたものなどが用いられるが、特に銅箔が適している。

【0028】負極に炭素材料を用いる場合は、その負極の負極合剤層の密度を1.45 g/cm³ 以上にすることが高容量化を図る上で好ましく、より好ましくは1.5 g/cm³ 以上である。通常、負極合剤層を高密度にすると、高容量は得られやすくなるが、電解液の浸透が遅くなり、また活物質の利用度も不均一になりやすいため、サイクル特性は低下しやすくなるが、本発明によれば、そのような場合にも、優れたサイクル特性が得られる。すなわち、本発明において用いる-O-S(=O)₂-結合を有するスルトン化合物またはその誘導体は、負極合剤層を高密度にする場合にも、その効果を顕著に発現する。

【0029】セパレータとしては、特に限定されることはないが、例えば、厚みが20 μm以下の微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン-プロピレンコポリマーフィルムなどのポリオレフィン系セパレータは、薄くても十分な強度を有しているので、正極活物質や負極活物質などの充填量を高めることができるとともに熱伝導性が改善され、電池内部の発熱に対しても放熱を促進するので、本発明において好適に使用される。特に電極積層体と電池ケースとの間にセパレータが介在する場合は電極内部の熱を放熱する効果が大きい。

【0030】本発明は、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が130 mAh/cm³ 以上の非水二次電池を対象としているが、これは高容量化を図るという理由に基づいている。本発明において、電極積層体の体積とは、正極、負極およびセパレータを積層したものまたは

正極、負極およびセパレータを巻回したものの電池内における嵩体積であって、後者のように巻回したものにあっては、巻回に際して使用した巻き軸に基づく巻回体中心部の透孔などは体積として含まない。要は正極、負極、セパレータが占める嵩体積を合計したものである。これら正極、負極、セパレータの3つの体積は電池の容量を決定する重要な因子であり、電池の大きさにかかわらず、電極積層体の単位体積当たりの放電容量（放電容量／電極積層体の体積）を計算することによって、電池の容量密度を比較することができる。また、ここでの放電容量とは、その電池を前記の標準使用条件で充放電させた場合の放電容量である。そして、より高容量化を図るという観点からは、電極積層体の単位体積当たりの放電容量は $140\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $150\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。

【0031】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートと1, 3-プロパンスルホンとを体積比65:33:2で混合し、この混合溶媒に LiPF_6 を $1.4\text{mol}/\text{l}$ 溶解させて、組成が $1.4\text{mol}/\text{l LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}:\text{PS}$ (33:65:2体積比)で示される電解液を調製した。

【0033】上記電解液における、ECはエチレンカーボネートの略称であり、MECはメチルエチルカーボネートの略称であり、PSは1, 3-プロパンスルソンの略称である。従って、上記電解液を示す $1.4\text{mol}/\text{l LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}:\text{PS}$ (33:65:2体積比)は、メチルエチルカーボネート65体積%とエチレンカーボネート33体積%と1, 3-プロパンスルホン2体積%との混合溶媒に LiPF_6 を $1.4\text{mol}/\text{l}$ 溶解相当を溶解させたものであることを示している。

【0034】上記とは別に、 LiCoO_2 に導電助剤として鱗片状黒鉛を重量比100:6で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してペースト状にした。このポリフッ化ビニリデンの量は LiCoO_2 に対して重量比で100:3.8(LiCoO_2 100重量部に対してポリフッ化ビニリデン3.8重量部)であった。この正極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウムを主成分とする金属箔からなる正極集電材の両面に塗布量が $24.6\text{mg}/\text{cm}^2$ (ただし、乾燥後の正極合剤量)となるように均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製し

た。

【0035】上記正極集電材として用いたアルミニウムを主成分とする金属箔は、鉄を1重量%、シリコンを0.15重量%含んでおり、アルミニウムの純度は98重量%以上であった。また、正極集電材として用いたアルミニウムを主成分とする金属箔の引張り強度は $185\text{N}/\text{mm}^2$ であり、粗面の平均粗度Raは $0.2\mu\text{m}$ で、光沢面の平均粗度Raは $0.04\mu\text{m}$ であった。そして、上記正極集電材として用いたアルミニウムを主成分とする金属箔の濡れ性は $38\text{dyne}/\text{cm}$ で、伸びは3%であった。

【0036】つぎに、メソカーボンマイクロビーズの黒鉛系炭素材料[ただし、(002)面の面間距離 d_{002} が 3.37\AA で、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が 950\AA であり、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 、純度99.9重量%以上という特性を持つ黒鉛系炭素材料]を、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してペーストにした。このポリフッ化ビニリデンの量は黒鉛系炭素材料に対して重量比で92:8(黒鉛系炭素材料100重量部に対してポリフッ化ビニリデン8.7重量部)であった。この負極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔からなる負極集電材の両面に塗布量が $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ (ただし、乾燥後の負極合剤量)となるように均一に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。なお、負極の負極合剤層の密度は $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0037】前記帯状の正極を厚さ $20\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを介して上記帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状巻回構造の電極積層体にした。その際、アルミニウムを主成分とする金属箔からなる正極集電材の光沢面が内周側になるようにした。上記電極積層体の体積は 11.4cm^3 であった。その後、この電極積層体を外径 18mm の有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。

【0038】つぎに、上記電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1の模式図に示すような構造の筒形の非水二次電池を作製した。この電池を前記の標準使用条件で放電後、電池内の電解液の溶媒成分をガスクロマトグラフィにより分析し、1, 3-プロパンスルソンの電解液の溶媒成分中の含有量を調べたところ、0.69重量%であった。

【0039】図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された集電体などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状

に巻回され、渦巻状電極積層体にして、上記の特定電解液からなる電解質 4 と共に電池ケース 5 内に収容されている。

【0040】電池ケース 5 は前記のようにステンレス鋼製で、その底部には上記渦巻状電極積層体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体 6 が配置されている。封口板 7 は、アルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉部 7 a を設け、かつ上記薄肉部 7 a の周囲に電池内圧を防爆弁 9 に作用させるための圧力導入口 7 b としての孔が設けられている。そして、この薄肉部 7 a の上面に防爆弁 9 の突出部 9 a が溶接され、溶接部分 11 を構成している。なお、上記の封口板 7 に設けた薄肉部 7 a や防爆弁 9 の突出部 9 a などは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板 7 の薄肉部 7 a と防爆弁 9 の突出部 9 a の溶接部分 11 も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0041】端子板 8 は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鈎状になった帽子状をしており、この端子板 8 にはガス排出口 8 a が設けられる。防爆弁 9 は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側（図 1 では、下側）に先端部を有する突出部 9 a が設けられ、かつ薄肉部 9 b が設けられ、上記突出部 9 a の下面が、前記したように、封口板 7 の薄肉部 7 a の上面に溶接され、溶接部分 11 を構成している。絶縁パッキング 10 は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板 7 の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁 9 が配置して、封口板 7 と防爆弁 9 とを絶縁するとともに、両者の間から液状の電解質が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット 12 はポリプロピレン製で、リード体 13 はアルミニウム製で、前記封口板 7 と正極 1 とを接続し、渦巻状電極積層体の上部には絶縁体 14 が配置され、負極 2 と電池ケース 5 の底部とはニッケル製のリード体 15 で接続されている。

【0042】実施例 2

正極合剤ペーストの塗布量を 23.6 mg/cm^2 （ただし、乾燥後の正極合剤量）とし、負極合剤ペーストの塗布量を 11.49 mg/cm^2 （ただし、乾燥後の負極合剤量）とし、セパレータとして従来から汎用されている厚さ $25 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。この実施例 2 の電池の 1, 3-プロパンスルトンの電解液の溶媒成分中の含有量を実施例 1 と同様に測定したところ、 0.70 重量%であった。

【0043】実施例 3

電解液の溶媒成分中における 1, 3-プロパンスルトンの占める量を 1 体積%に減らし、そのぶんメチルエチルカーボネートを増量して 66 体積%にした以外は、実施

例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。この実施例 3 の電池の 1, 3-プロパンスルトンの電解液の溶媒成分中の含有量を実施例 1 と同様に測定したところ、 0.07 重量%であった。

【0044】実施例 4

電解液の溶媒成分中における 1, 3-プロパンスルトンの占める量を 5 体積%に増やし、そのぶんメチルエチルカーボネートを減らして 62 体積%にした以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。この実施例 4 の電池の 1, 3-プロパンスルトンの電解液の溶媒成分中の含有量を実施例 1 と同様に測定したところ、 2.3 重量%であった。

【0045】実施例 5

電解液の溶媒成分中における 1, 3-プロパンスルトンの占める量を 10 体積%に増やし、そのぶんメチルエチルカーボネートを減らして 57 体積%にした以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。この実施例 5 の電池の 1, 3-プロパンスルトンの電解液の溶媒成分中の含有量を実施例 1 と同様に測定したところ、 7.2 重量%であった。

【0046】実施例 6

1, 3-プロパンスルトンの代わりに 1, 4-ブタンスルトンを用いた以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。この実施例 6 の電池の 1, 4-ブタンスルトンの電解液の溶媒成分中の含有量を実施例 1 と同様に測定したところ、 0.63 重量%であった。

【0047】比較例 1

1, 3-プロパンスルトンを用いず、そのぶんメチルエチルカーボネートを増量した以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。

【0048】比較例 2

1, 3-プロパンスルトンを用いず、そのぶんメチルエチルカーボネートを増量し、負極合剤量を減らして負極の負極合剤層の密度を 1.4 g/cm^3 にした以外は、実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。

【0049】比較例 3

1, 3-プロパンスルトンを用いず、そのぶんメチルエチルカーボネートを増量し、正極集電材として従来から汎用されている厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウムを主成分とする箔を用いた。このアルミニウムを主成分とする箔には鉄が 0.03 重量%、シリコンが 0.02 重量%含まれており、純度は 99.94 重量%であった。引張り強度は 140 N/mm^2 （ $15 \mu\text{m}$ 換算値）であり、両面光沢面で平均粗度 R_a は $0.04 \mu\text{m}$ であった。また、濡れ性は 36 dyne/cm で、伸びは 3% であった。この正極集電材の両面に実施例 1 と同様の正極合剤ペーストを塗布量が 23.9 mg/cm^2 （ただし、乾燥後の正極合剤量）となるように均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極

を作製した。また、負極は実施例 1 と同様の厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電材の両面に実施例 1 と同様の負極合剤ペーストを塗布量が $11.0\text{mg}/\text{cm}^2$ (ただし、乾燥後の負極合剤量) となるように均一に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、セパレータとして実施例 2 と同様に従来から汎用されている厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを用い、それら以外は実施例 1 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。

【0050】比較例 4

正極合剤ペーストの塗布量を $20.0\text{mg}/\text{cm}^2$ (ただし、乾燥後の正極合剤量) とし、負極合剤ペーストの塗布量を $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ (ただし、乾燥後の負極合剤層) とし、それら以外は比較例 3 と同様に筒形の非水二次電池を作製した。

【0051】上記実施例 1～6 および比較例 1～4 の電池を、 1700mA (1C) で 2.75V まで放電した後、 1700mA で充電し、 4.2V の定電圧に保つ条件で 2 時間半充電を行った。その後、電池を 1700mA で 2.75V まで放電する充放電を繰り返し、1 サイクル目の放電容量および 100 サイクル目の放電容量を測定し、それに基づき、100 サイクル目での 1 サイクル目に対する容量保持率 $[(100\text{ サイクル目の放電容量}) / (1\text{ サイクル目の放電容量}) \times 100]$ を求めた。その結果を電極積層体の単位体積当たりの放電容量、1 サイクル目の放電容量および電極積層体の体積と共に表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

	電極積層体の単位 体積当たりの放電 容量 (mAh/cm^3)	1 サイクル目 の放電容量 (mAh)	100 サイクル 目での容量保持 率 (%)	電極積層体 の体積 (cm^3)
実施例 1	157	1788	92	11.4
実施例 2	150	1715	92	11.4
実施例 3	157	1786	88	11.4
実施例 4	155	1768	91	11.4
実施例 5	149	1702	90	11.4
実施例 6	157	1785	91	11.4
比較例 1	155	1770	78	11.4
比較例 2	155	1765	70 以下	11.4
比較例 3	151	1720	70 以下	11.4
比較例 4	127	1457	94	11.5

【0053】表 1 に示すように、1, 3-プロパンスルホンを用いなかった比較例 1～3 の電池では、100 サイクル目での容量保持率が 78% 以下にまで低下したのに対し、1, 3-プロパンスルホンを用いた 1～5 の電池や 1, 4-ブタンスルホンを用いた実施例 6 の電池は 100 サイクル目での容量保持率が 90% 以上であって、サイクル特性が優れていた。また、実施例 1～6 の電池は、放電容量が大きく、高容量であり、特に薄いセパレータを用いた実施例 1、実施例 3～4 および実施例 6 の電池は放電容量が大きかった。なお、比較例 4 の電池は、100 サイクル目での容量保持率が 94% と高く、サイクル特性は優れていたが、容量が小さく、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が $130\text{mAh}/\text{cm}^3$ に満たなかった。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、正極に 4V 級の活物質を用い、電極積層体の単位体積当たりの放電容量が $130\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上という高容量の非水二次電池において、サイクル特性の優れた非水二次電池を提供することができた。

【0055】

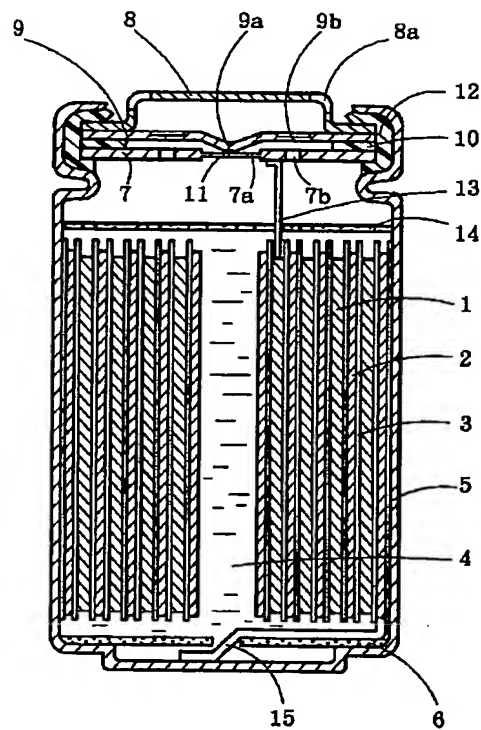
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解質

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 美奈子
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 石川 祐樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 松本 和伸
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 安部 浩司
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 高井 勉
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 浜本 俊一
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM00
AM01 AM02 AM03 AM04 AM06
AM07 AM16 BJ02 BJ14 HJ01
HJ05 HJ08 HJ13 HJ19